

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ГИБКИХ И ЖЕСТКИХ БОКОВЫХ ОТВЕТВЛЕНИЙ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

© 1999 г. У. К. Стирна*, В. А. Якушин*, А. Ф. Алкснис*, И. В. Шиц**

* Латвийский государственный институт химии древесины
LV-1006 Латвия, Рига, ул. Дзербенес, 27

** Рижский технический университет, Институт полимерных материалов
LV-1048 Латвия, Рига, ул. Азенес, 14

Поступила в редакцию 25.11.98 г.

Принята в печать 21.12.98 г.

Исследовано влияние гибких и жестких боковых ответвлений на свойства сшитых полиэфируретанов при варьировании содержания гибких и жестких сегментов. Боковые ответвления, имеющие алифатическую структуру, хорошо заполняют свободный объем между жесткими сегментами в сшитых полиэфируретанах, а ответвления с полициклической структурой препятствуют плотной упаковке макромолекул. Жесткие боковые ответвления в большей степени препятствуют образованию водородных связей NH...O, нежели гибкие боковые ответвления. Диссоциация водородных связей в полиэфируретанах, содержащих боковые ответвления, протекает с меньшей энергией и при более низких температурах, чем в ПУ, не содержащих боковые ответвления.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным сырьем для синтеза полиолов, пригодных для получения полиэфируретанов (ПЭУ), являются возобновляемые источники сырья: растительные масла и продукты химической переработки древесины, например талловые масла, которые содержат высшие жирные или смоляные кислоты [1–4]. Линейные и сшитые ПЭУ, получаемые из такого рода полиолов, содержат боковые ответвления от основной полимерной цепи в виде остатков высших жирных или смоляных кислот, причем остатки высших жирных кислот имеют алифатическую, а остатки смоляных кислот – полициклическую структуру.

Известно, что путем целенаправленного введения боковых групп, отличающихся полярностью и гибкостью цепи, можно в широких пределах варьировать физико-механическими свойствами линейных полимеров. Гораздо меньше данных о влиянии боковых ответвлений на свойства сшитых полимеров. По данным Клаффа [5], введение в боковую цепь ПУ-эластомеров уретановых и мочевинных групп не оказывает большого влияния на эластичность и модуль упругости, но препятствует процессу кристаллизации. В работах Boivin [6] исследовано влияние числа ато-

мов углерода в боковой цепи на свойства ПУ-эластомеров. Показано, что боковые ответвления с числом атомов углерода более шести вследствие своей массивности отдаляют полимерные цепи друг от друга и повышают T_c . Выяснено, что с увеличением длины ацильной группы в моноглицеридах поникаются T_c и энергия когезии полимерной матрицы жестких пенополиуретанов, получаемых на их основе [7]. Исследование физико-механических свойств пенополиуретанов на основе полиолов, синтезированных из триэтаноламина и таллового масла и содержащих высшие жирные кислоты, показали, что остатки этих кислот способны экранировать в полимерной матрице полярные уретановые и изоциануратные группы [3]. Подобные данные о влиянии остатков смоляных кислот на свойства сшитых полимеров в литературе отсутствуют.

В настоящей работе оценивали влияние боковых ответвлений в виде остатков высших жирных и смоляных кислот на свойства сшитых ПЭУ с разной жесткостью основной полимерной цепи, причем в качестве типичных представителей были выбраны соответственно олеиновая и абиетиновая кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидроксилсодержащие сложные эфиры синтезировали путем этерификации триэтаноламина с олеиновой или абиетиновой кислотами в инертной атмосфере при соотношении групп OH : COOH = 4.0. Этетификацию триэтаноламина с олеиновой кислотой проводили при 190°C, а с абиетиновой кислотой – при 220°C. После достижения кислотного числа ниже 10 мг KOH/g продукт вакуумировали при остаточном давлении 40 Па. Синтезированный сложный эфир на основе триэтаноламина и олеиновой кислоты (СЭОК) имел гидроксильное и кислотное числа соответственно 339 и 4.5 мг KOH/g. Для сложного эфира на основе триэтаноламина и абиетиновой кислоты (СЭАК) указанные числа составили 240 и 6.5 мг KOH/g.

В первой серии для получения ПЭУ с гибкими боковыми ответвлениями использовали синтезированный по указанной методике СЭОК, во второй серии для получения ПЭУ с жесткими боковыми ответвлениями – СЭАК. Для отверждения всех композиций применяли смесь 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата (ТДИ), в соотношении 80 : 20, который добавляли в количестве, обеспечивающем соотношение функциональных групп NCO : OH = 1.2.

Для варьирования гибкости основной цепи в композициях ПЭУ в качестве полиола использовали полипропиленгликоль с M-2025 (ППГ-2025). При этом ПЭУ получали в две стадии. Сначала из ППГ-2025 и ТДИ при 60°C синтезировали форполимер. На второй стадии к форполимеру в качестве удлинителя цепи добавляли СЭОК или СЭАК в количестве, обеспечивающем соотношение NCO : OH = 1.2. Реакция уретанообразования катализировалась синтезированными сложными эфирами, которые содержали в цепи третичный атом азота.

Образцы для испытаний получали в виде свободных пленок методом полива из 65%-ных толуольных растворов предварительно перемешанных ингредиентов композиций согласно ГОСТ 14243-78. Средняя толщина всех пленок была примерно одинаковой (~200 мкм). Перед испытаниями пленки подвергали термообработке при 120°C в течение 6 ч. Плотность ПЭУ определяли по ГОСТ 15139-69 флотационным методом в термостатируемой колонке при $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Характеристики материалов при растяжении определяли по ГОСТ 18299-72 при скорости нагружения 20 мм/мин. При испытании не менее 10 образцов на каждую экспериментальную точку значения коэффициентов вариации для прочности σ и модуля упругости E при растяжении не превышали 9%, а для относительного удлинения при разрыве ϵ – 15%.

ИК-спектры образцов ПЭУ, предварительно измельченных и таблетированных с КBr, снимали на спектрофотометре "Specord". Микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы "Mettler" при скорости нагревания 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики структуры сегментов и боковых ответвлений исследованных ПЭУ представлены в табл. 1 и 2. Особенностью структуры всех полученных ПЭУ является наличие сложноэфирной группы не в основной цепи, а в боковых ответвлении. Для расчета приведенных в таблицах суммарных значений энергии когезии $E_{\text{ког}}$, ван-дер-ваальсовых объемов V_w и значений так называемой нормированной энергии когезии $E_{\text{ког}} / \sum_i a_i$ использовали данные работ [8–10]. Входящая в расчетную формулу величина $\sum_i a_i$ характеризует количество самостоятельно колеблющихся структурных единиц [8]. Расчет нормированной энергии когезии боковых ответвлений в виде остатка абиетиновой кислоты не проводили из-за сложности его структуры.

Как следует из представленных данных, боковые ответвления в виде остатков олеиновой или абиетиновой кислот имеют близкие значения ММ, а также ван-дер-ваальсовых объемов, поэтому представляется возможным сравнивать их влияние на свойства ПЭУ. Основное отличие между ними заключается в термодинамической гибкости или соответственно жесткости. Боковые ответвления алифатической структуры, как следует из данных табл. 2, характеризуются низким значением нормированной энергии когезии. В случае присоединения подобного бокового ответвления к жесткому сегменту существенно понижается нормированная энергия когезии такого структурного элемента.

В первой серии ПЭУ на основе СЭОК содержание гибких сегментов с в основной цепи варьировали от 0 до 51% от общей массы полимера. При этом содержание боковых ответвлений алифатической структуры уменьшалось от 44.0 до 21.4%, расчетные значения молекулярной массы между узлами сшивки M_c повышались от 2010 до 3060, предел прочности при растяжении и модуль упругости понижались соответственно от 22.5 до 0.86 МПа и от 163 до 0.36 МПа. Как видно на рис. 1а при содержании гибких сегментов больше 25% ПЭУ приобретает свойства эластомера, на что

Таблица 1. Характеристики сегментов полученных ПЭУ

Структура сегментов*	ММ элементарного звена	$E_{\text{кор}}$, кДж	$\sum a_i$	$E_{\text{кор}}/\sum a_i$, кДж/моль
$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{OCNH}-\text{R}-\text{NHC}-$ <p style="text-align: center;">гибкий сегмент ($m \sim 35$)</p>	2200	637	108	5.9
$\left[\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCNH}-\text{R}-\text{NHC} \\ \qquad \\ \text{O} \qquad \text{O} \end{array} \right]_n$ <p style="text-align: center;">жесткий сегмент ($n \geq 3$)</p>	278	112	8	14.1
$\left[\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCNH}-\text{R}-\text{NHC} \\ \qquad \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$ <p style="text-align: center;">жесткий сегмент с гибким боковым ответвлением ($n \geq 3$)</p>	587	237	28	8.5
$\left[\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCNH}-\text{R}-\text{NHC} \\ \qquad \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}-\text{C}_{19}\text{H}_{28} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$ <p style="text-align: center;">жесткий сегмент с гибким боковым ответвлением ($n \geq 3$)</p>	607	-	-	-

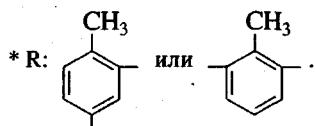


Таблица 2. Характеристики боковых ответвлений полученных ПЭУ

Структура боковых ответвлений	M	V_w , см ³ /моль	$\sum a_i$	$E_{\text{кор}}/\sum a_i$, кДж/моль
$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{(CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{(CH}_2)_7-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O} \end{array}$	309	200	20	5.95
	330	199	11	-

указывает характер изменения ϵ от концентрации гибких сегментов. При этом σ и E исследованных ПЭУ существенно уменьшаются.

На основании результатов определения плотности и расчета значений V_w полученных ПЭУ по известной методике [10] были определены коэффициенты упаковки k . Из рис. 2 следует, что жесткоцепной ПЭУ, содержащий гибкие боковые ответвления, характеризуется относительно высоким значением коэффициента $k = 0.686$; это близко к величине k , характерного для аморфных полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. Данный факт свидетельствует о том, что гибкие боковые ответвления алифатической структуры хорошо заполняют свободный объем между жесткими сегментами. В то же время введение даже небольшого количества гибких сегментов в основную цепь сшитого ПЭУ разрыхляет упаковку макромолекул, на что указывает резкое понижение коэффициента k до 0.644 для ПЭУ, содержащих 25% гибких сегментов.

Во второй серии ПЭУ на основе СЭАК содержание гибких сегментов в основной цепи варьировали от 24 до 63% от общей массы полимера. При этом содержание боковых ответвлений жесткой полициклической структуры уменьшалось от 41 до 19%. Как видно из рис. 1б, предел прочности при растяжении и модуль упругости понижались соответственно от 17.6 до 1.7 МПа и от 171 до 0.43 МПа. При увеличении содержания гибких сегментов выше 35%, ПЭУ приобретают эластичность, свойственную эластомерам. Однако из-за очень высокой хрупкости полимера практически не представлялось возможным получить ПЭУ-пленки с содержанием гибких сегментов менее 20%.

Следует отметить, что характер изменения значений k от содержания гибких сегментов в ПЭУ этой серии имеет противоположный характер по сравнению с ПЭУ, содержащими гибкие боковые ответвления (рис. 2). При увеличении содержания гибких сегментов от 24 до 63% коэффициент k ПЭУ с боковыми ответвлениями жесткой полициклической структуры повышается от 0.652 до 0.662. Последнее показывает существенную роль гибкости боковых ответвлений на плотность молекулярной упаковки макромолекул в ПЭУ с низкой степенью сшивки.

На рис. 3 представлены ДСК-кривые ПЭУ с различной структурой основной цепи и боковых ответвлений. Для оценки влияния структуры боковых ответвлений на T_c ПЭУ эластомеров проведено сравнение двух образцов, синтезированных при мольном соотношении ППГ-2025 : ТДИ

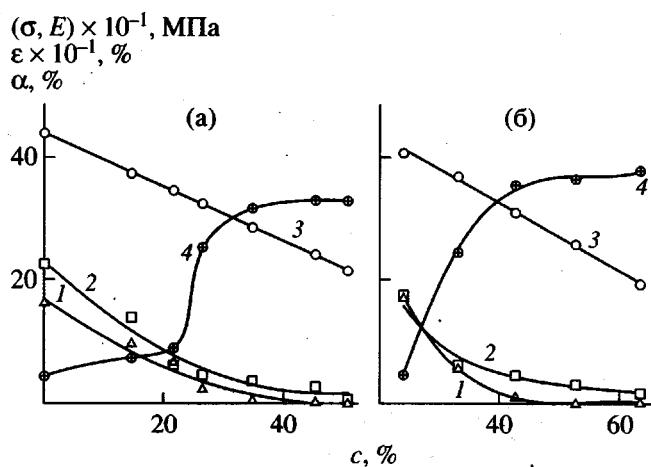


Рис. 1. Зависимость от содержания гибких сегментов модуля упругости (1), прочности при растяжении (2), содержания боковых ответвлений α (3) и относительного удлинения при разрыве (4) ПЭУ на основе СЭОК (а) и СЭАК (б).

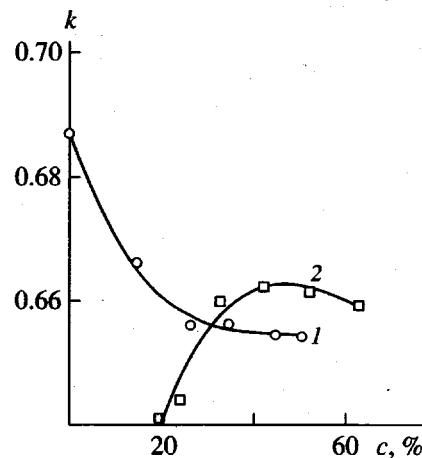


Рис. 2. Зависимость коэффициентов молекулярной упаковки ПЭУ на основе СЭОК (1) и СЭАК (2) от содержания гибких сегментов.

: удлинитель цепи = 1 : 16.8 : 13. Образец, где в качестве удлинителя цепи был использован СЭОК (рис. 3, кривая 4), имел T_c гибкого сегмента -72°C . Низкое значение T_c этого ПЭУ свидетельствует о том, что гибкие боковые ответвления в жестком сегменте способствуют понижению T_c гибкого сегмента. Для второго образца ПЭУ, где в качестве удлинителя цепи был использован СЭАК (рис. 3, кривая 3) T_c оказалась выше (-42°C).

Все полученные ПЭУ имели аморфную структуру. Из рис. 3 видно, что все жесткоцепные и эластомерные ПЭУ имеют размытые эндотермические пики при 52 – 72°C . На наличие эндотермических пики в области 80°C на кривых ДСК

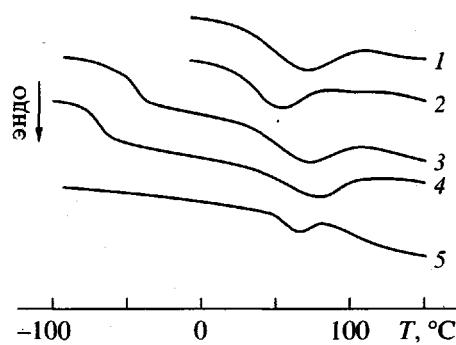


Рис. 3. Кривые ДСК исследованных ПЭУ. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 3.

разных ПУ эластомеров указывает ряд авторов [11, 12], причем утверждается, что наличие пиков в области этой температуры связано с разрушением водородной связи уретан-гибкий сегмент.

Brunette с соавторами [13] исследовали модель жесткого сегмента ПУ-эластомера, синтезированного из 2,4-ТДИ и 1,4-бутандиола и убедительно доказали, что эндотермический пик на кривой ДСК в области 100°C связан с диссоциацией водородных связей NH...O между жесткими сегментами. Так как исследованные ПЭУ независимо от содержания в основной цепи гибких сегментов имели эндотермические пики в одной области, можно предположить, что они связаны с диссоци-

Таблица 3. Энталпии диссоциации водородных связей ПЭУ с боковыми ответвлениями

Образец, №	Составляющие ПЭУ	Содержание бокового ответвления, %	Пик эндотермы, °C	$\Delta H, \text{ кДж/моль NH}$
1	СЭОК + ТДИ	44.0	70	5.45
2	СЭОК + полизоцианат	43.1	52	2.27
3	СЭАК + ППГ-2025 + ТДИ	31.0	65	3.90
4	СЭОК + ППГ-2025 + ТДИ	34.5	72	4.09
5	СЭАК + полизоцианат	48.0	62	0.478
6	1,4-бутандиол + 2,4-ТДИ	—	100	19.2 [14]

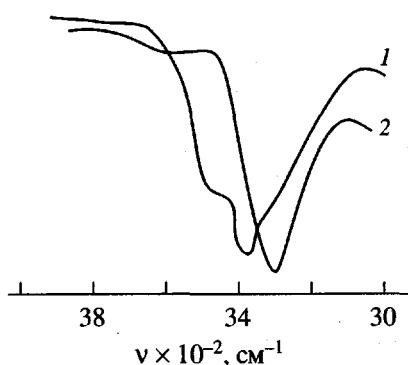


Рис. 4. ИК-спектры ПЭУ на основе полизоцианата и СЭАК (1) или СЭОК (2).

ацией водородных связей именно в жестком сегменте.

Расположение эндотермических пиков при температурах ниже 80–100°C можно объяснить тем, что боковые ответвления экранируют уретановые группы в жестком сегменте. Особенно наглядно это проявляется на термограмме жесткоцепного ПЭУ, содержащего в боковых ответвлениях остаток абиетиновой кислоты (рис. 3, кривая 1), для которого небольшой эндотермический пик находится при 62°C. Размытый характер пиков эндотерм свидетельствует о том, что для исследованных ПЭУ характерен широкий набор по длине водородных связей [13, 14]. Полученные ПЭУ с гибкими боковыми ответвлениями имеют эндотермические пики при более высоких температурах, чем ПЭУ, содержащие жесткие боковые ответвления. Они также характеризуются большими значениями энталпии (табл. 3). Использование при синтезе ПЭУ вместо ТДИ полизоцианата со средней функциональностью 2.6 способствует росту степени сшивки ПЭУ и приводит к снижению температуры пика эндотермы от 70 до 52°C.

Значения энталпии, рассчитанные из пиков эндотерм и приведенные в табл. 3, указывают на то, что водородные связи в исследуемых ПЭУ значительно слабее, чем в ПУ на основе 2,4-ТДИ и 1,4-бутандиола – они разрушаются при более низких температурах. Как следует из табл. 3, ПЭУ с гибким боковым ответвлением отличаются по прочности водородных связей. Более высокие значения энталпии в жесткоцепном ПЭУ можно объяснить более плотной упаковкой макромолекул, чем в ПЭУ, содержащем гибкие сегменты (рис. 2). Жесткие боковые ответвления в ПЭУ-эластомерах в меньшей степени препятствуют образованию водородных связей, нежели в жесткоцепном ПЭУ, на что указывают значения энталпии, составляющие 3.90 и 0.48 кДж/моль

соответственно. Это, очевидно, обусловлено тем, что в ПЭУ-эластомере, содержащем жесткие боковые ответвления, свободный объем между жесткими сегментами заполняется фрагментами гибких сегментов, образуя водородные связи между уретановыми и простыми эфирными группами гибкого сегмента. Об этом косвенно свидетельствует также характер изменения значений коэффициента k в зависимости от содержания гибких сегментов в ПЭУ (рис. 2).

Влияние жестких и гибких боковых ответвлений на образование водородных связей в жестко-цепных ПЭУ наглядно иллюстрируют ИК-спектры образцов, содержащих в боковых ответвлениях остатки олеиновой или абиетиновой кислоты (рис. 4). Как видно из ИК-спектров для ПЭУ, содержащего в боковых ответвлениях остаток олеиновой кислоты, четко проявляется пик в области 3300 см^{-1} , характерный для NH-групп, связанных водородной связью. Для ПЭУ, содержащего в боковых ответвлениях остаток абиетиновой кислоты, этот пик смещается до 3350 см^{-1} и четко проявляется пик при 3450 см^{-1} , характерный для неассоциированных NH-групп [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Curlee R. // Mater and Soc. 1989. V. 13. № 4. P. 381.
2. Стирна У.К. // Химия древесины. 1993. № 1–3. С. 26.
3. Стирна У.К. Дис. ... д-ра хим. наук. Рига: Институт химии древесины АН ЛатвССР, 1989.
4. Алкснис А.Ф. Дис. ... д-ра техн. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987.
5. Cluff E.F., Gladding E.K., Rogan J.B. // J. Appl. Polym. Sci. 1961. V. 5. P. 80.
6. Boivin J.L. // Can. J. Chem. 1958. V. 36. P. 1405.
7. Грузиньш И.В. Пенопласти из глицеридов. Рига: Зинатне, 1988.
8. Fischer M., Lohse F., Schmidl R. // Makromol. Chem. 1980. B. 181. № 6. S. 1251.
9. Fedors R.F. // Polym. Eng. Sci. 1974. V. 14. № 2. P. 147.
10. Аскадский А.А. // Успехи химии. 1977. Т. 66. № 6. С. 1122.
11. Miller G.W., Saunders J.H. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. P. 1923.
12. Vrouenrats C.M.F. // Polym. Prepr. 1972. V. 13. P. 529.
13. Brunette C.M., Hsu S.L., MacKnight W.F. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 1. P. 71.
14. Hocker J., Born L. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1979. V. 17. P. 723.

Effect of Flexible and Rigid Side Chains on the Structure and Properties of Poly(ester urethanes)

U. K. Stirna*, V. A. Yakushin*, A. F. Alksnis*, and I. V. Shits**

*Latvian State Institute of Wood Chemistry,
Dzerbenes ul. 27, Riga, LV-1006 Latvia

**Institute of Polymeric Materials, Riga Technical University,
Azenas ul. 14, Riga, LV-1048 Latvia

Abstract—The effect of flexible and rigid side chains on the structure and properties of poly(ester urethanes) was studied in the materials with variable contents of flexible and rigid segments. The side chains having an aliphatic structure provide good filling of the free volume between rigid segments in crosslinked poly(ester urethanes), while the chains of polycyclic structure hinder close packing of the macromolecules. Rigid side chains hinder the formation of the NH...O hydrogen bonds to a greater extent than do the flexible chains. Dissociation of the hydrogen bonds in poly(ester urethanes) with side chains requires a lower energy and proceeds at a lower temperature, than the same process in poly(urethanes) not containing side chains.